

51

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl. 2:

**A 61 K 7/135**

A 61 K 7/13

D 06 P 3/14

D 06 L 3/00

D 06 L 3/12

DT 27 04 343 A 1

11

# Offenlegungsschrift **27 04 343**

21

Aktenzeichen:

P 27 04 343.2

22

Anmeldetag:

2. 2. 77

43

Offenlegungstag:

18. 8. 77

30

Unionspriorität:

22 23 31

9. 2. 76 USA 656503

54

Bezeichnung:

Chemische Zusammensetzung zur Konditionierung, zur Aufhellung oder zum Färben von menschlichem Haar

71

Anmelder:

Bristol-Myers Co., New York, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Hauck, H.W., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing.; Schmitz, W., Dipl.-Phys.;  
Graalfs, E., Dipl.-Ing.; Wehnert, W., Dipl.-Ing.; Carstens, W., Dipl.-Phys.;  
Pat.-Anwälte, 2000 Hamburg, 8000 München u. 4000 Düsseldorf

72

Erfinder:

Feinland, Raymond, Stamford, Conn.; Pohl, Stanley, New Rochelle;  
Hnatchenko, Michael, Bronx; N.Y. (V.St.A.)

DI 27 04 343 A 1

Patentsanwälte  
 Dipl. Ing. H. Hauck  
 Dipl. Phys. W. Schmitz  
 Dipl. Ing. E. Graalfs  
 Dipl. Ing. W. Wehnert  
 Dipl. Phys. W. Carstens  
 8 München 2  
 Mozartstr. 23

Bristol-Myers Company

345 Park Avenue

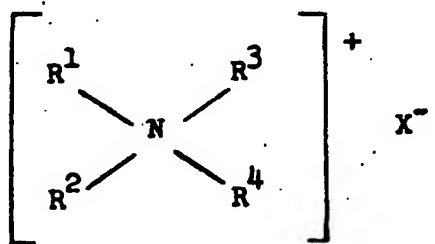
New York, N.Y. 10022, USA

27. Januar 1977

Anwaltsakte M-4164

### Patentansprüche

1. Zusammensetzung zur Konditionierung, Aufhellung oder Färbung von Keratinfasern, insbesondere von menschlichem Haar auf dem Kopf, mit einem flüssigen Träger, in dem sich ein Oxidationsmittel und eine quaternäre Aminverbindung befindet, dadurch gekennzeichnet, daß die quaternäre Aminverbindung die Formel besitzt:



in welcher bedeuten:

$R^1$  und  $R^2$  sind langkettige aliphatische Kohlenwasserstoffradikale mit ca. 10 - 26 Kohlenstoffatomen;

- 2 -

$R^3$  und  $R^4$  sind niedrige Alkylradikale mit ca. 1 - 5 Kohlenstoffatomen;

X ist ein Anion;

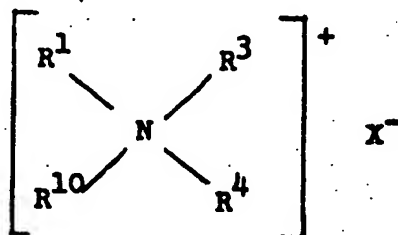
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$  und  $R^2$  langkettige Alkylgruppen sind.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger ein wässriger Träger ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Wasserstoffperoxid ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Zwischenstufe einer Oxidationshaarfärbung enthält, die ihre Farbe unter oxidativen Bedingungen entwickelt.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenstufe der Oxidationshaarfärbung eine Para-Komponente umfaßt.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenstufe der Oxidationshaarfärbung außerdem ein Koppelungsmittel umfaßt, welches unter oxidativen Bedingungen an die Para-Komponente koppeln kann.

- 3 -

- 3 -

8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein neutrales oder nichtionisches Surfactanz enthalten ist.

9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ausserdem eine mono-lange ketten-aliphatische kohlenwasserstoff-quaternäre Aminverbindung der nachfolgenden Formel enthalten ist:



in welcher bedeuten:

$R^1$  ist ein langkettiger aliphatischer Kohlenwasserstoff mit zwischen 10 und 26 Kohlenstoffatomen;

$R^3$ ,  $R^4$  und  $R^{10}$  sind niedrige Alkyle mit 1 - 5 Kohlenstoffen;

X ist ein Anion.

10. Verfahren zur Aufhellung oder Färbung von Haar, dadurch gekennzeichnet, daß das Haar mit der Zusammensetzung nach Anspruch 1 behandelt wird.

- 4 -

709833/1007

Chemische Zusammensetzung zur Konditionierung, zur Aufhellung oder  
zum Färben von menschlichem Haar

---

Die Erfindung betrifft eine chemische Zusammensetzung zur Konditionierung, zur Aufhellung oder zur Färbung keratinisierter Fasern, insbesondere von menschlichem Haar am Kopf, mit einem flüssigen Träger, in dem sich ein Oxidationsmittel und mindestens eine quaternäre Aminverbindung befindet, sowie wahlweise Zwischenstufen von einer oder mehreren Oxidationsfarben. Wenn keine Zwischenstufen von Oxidationsfarben vorliegen, besteht die Wirkung der Zusammensetzung auf das Haar in einer Aufhellung zusammen mit der Konditionierung. Wenn eine oder mehrere Zwischenstufen von Oxidationsfarben in der Zusammensetzung vorliegen, entwickelt das Oxidationsmittel außerdem die Farbe der Farbenzwischenstufen und färbt das Haar.

Nach dem Aufhellen oder Färben von Haar mit wässrigen Lösungen, die ein Oxidationsmittel enthalten, bleibt das Haar oft in unbefriedigender Verfassung zurück, was das Anfühlen und die Kämmbarkeit betrifft. Das Haar verliert häufig seine glatte und weiche Textur. Außerdem müssen auf den Kamm verhältnismäßig große Kräfte ausgeübt werden, um ihn durch das Haar zu ziehen, welches diesen Behandlungen unterworfen wurde.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, diese Nachteile bekannter chemischer Zusammensetzungen zu vermeiden.

Diese Aufgabe wird durch die im Hauptanspruch beschriebene Erfindung gelöst; vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den Unteransprüchen erläutert.

Es ist bereits bekannt, bestimmte quaternäre Aminverbindungen in Haarfärbemitteln zu verwenden. Die besondere, hier in Verbindung mit einem Oxidationsmittel verwendete quaternäre Aminverbindung nach Formel I (vgl. den Hauptanspruch) sowie deren Vorteile wurden jedoch bisher noch nicht gelehrt.

Das südafrikanische Patent 73/5345 und das US-Patent 3 930 792 berichten von direkt färbenden Haarfärbemitteln, im Gegensatz zu Färbemitteln mit Oxidationsfarben, die bestimmte quaternäre Aminverbindungen verwenden. In diesem Fall ist jedoch das quaternäre Amin eine monolange quaternäre Kettenalkylverbindung.

Die US-Patente 3 369 970, 3 884 627 und 3 642 423 berichten von der Verwendung bestimmter quaternärer Aminverbindungen als Oberflächen-aktive Stoffe in bestimmten Färbemitteln. Wiederum ist jedoch die Verwendung des quaternärenamins der Formel I (Hauptanspruch) nicht gezeigt.

Die US-Patente 3 155 591 und 3 272 712 lehren die Verwendung bestimmter quaternärer Amine als Haar-Konditioniermittel in Haarspülmitteln. Diese enthalten jedoch keine Oxidationsmittel, wie dies für die vorliegende Erfindung charakteristisch ist.

Zusätzlich sind die folgenden US-Patent von gewissem Interesse, gehen jedoch inhaltlich nicht über die erwähnten Patente hinaus:

2 283 350, 2 759 975, 3 104 933, 3 822 312, 3 882 114 und 3 891 385.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden üblicherweise in zwei Teilen hergestellt. Der eine Teil, der hier als Basis bezeichnet wird, enthält normalerweise die Färbe- oder Aufhellhilfen. Bei den Ausführungsbeispielen der Erfindung, die zusätzlich eine oder mehrere Zwischenstufen von Oxidationsfarben enthalten, befinden sich auch diese in der Basis. Der zweite Teil der Zusammensetzung wird hier als Oxidierer bezeichnet und enthält normalerweise das Oxidationsmittel und den Träger, bei dem es üblicherweise sich um einen wässrigen Träger handelt. Er kann außerdem weitere Bestandteile, z.B. einen Stabilisierer für das Oxidationsmittel usw. enthalten. Die Zusammensetzungen nach der vorliegenden Erfindung werden verwendet, indem die genannten beiden Teile unmittelbar vor der Verwendung vermischt werden. Die so gebildete Mischung wird dann auf den Kopf aufgebracht, wie unten genauer beschrieben wird.

Wie erwähnt, besteht ein wesentliches Merkmal der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen darin, daß eine oder mehrere quaternäre Aminverbindungen, wie sie allgemein in der Formel I angegeben sind, enthalten sind. Eine große Vielzahl von Verbindungen fällt in diese Formel und kann für die vorliegenden Zwecke verwendet werden.

Zu Illustrationszwecken dafür, was für verschiedene Werte  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$  und X in den hier verwendbaren quaternären Aminen einnehmen können, werden die folgenden angegeben:

1.  $R^1$  oder  $R^2$  können sein: n-Decyl; Lauryl, Myristyl, Palmityl, Stearyl, Behenyl, Cerotyl,  $\Delta^9$ -Decylenyl,  $\Delta^9$ -Dodecylenyl, Palmitoleyl, Oleyl, Linoleyl, Linolenyl, Erucyl, usw.
2.  $R^3$ ,  $R^4$  oder  $R^{10}$  können sein: Äthyl, Methyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec. Butyl, tert. Butyl, n-Pentyl.
3. X kann ein anorganisches oder organisches Ion sein, z.B. Hydroxid (d.h.  $OH^-$ ), Halogenit (z.B. Chlorid, Bromid, Iodit, Fluorid); Sulfat, Phosphat; Sulfonat; Alkanoat (z.B. Acetat, n-Propionat, Lactat, Gluconat); niedrige Alkylsulfate (d.h.  $-SO_4R_5$ , wobei  $R_5$  ein niedriges Alkyl mit 1 - 5 Kohlenstoff, z.B.  $-SO_4CH_3$ ;  $-SO_4C_2H_5$ ;  $-SO_4(CH_2)_2CH_3$ ;  $-SO_4CH(CH_3)_2$  usw.).

Zur genaueren Illustration der quaternären Aminverbindungen, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung brauchbar ist, seien die folgenden erwähnt: Distearyl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid, Dilauryl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid, doppelt hydriertes Rindertalg-Dimethyl-Ammoniumchlorid, Dicetyl-Diäthyl-Ammoniumäthylsulfat, Dilauryl-Dimethyl-Ammonium-Chlorid, Talg-Dimethyl-Ammonium-Methylsulfat, Disoya-Dimethyl-Ammonium-Chlorid, Dicoco-Dimethyl-Ammonium-Chlorid, Mischungen hieraus usw.



- 8 -

Die Menge der quaternären Aminverbindung, die sich in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung befindet, kann in gewissem Umfang variieren. Üblicherweise beträgt sie ungefähr 0,05 - 5, Gew.-%, basierend auf dem gesamten Endgewicht der Zusammensetzung, d.h. dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung, die durch Mischen von Basis und Oxidierer entsteht.

Die zweite wesentliche Komponente der vorliegenden chemischen Zusammensetzung ist das Oxidationsmittel. Die Art des verwendeten Oxidationsmittels hängt von dem spezifischen Verwendungszweck ab, dem die Zusammensetzung unterzogen werden soll. Um einige bestimmte Oxidationsmittel zu nennen, die hier von Interesse sind: Wasserstoffperoxid, Harnstoffperoxid, Melaminperoxid, Natriumperborat, Natriumpercarbonat und Natriumpersulfat. Das bevorzugte Oxidationsmittel ist jedoch Wasserstoffperoxid.

Die Menge des Oxidationsmittels, welches sich in den vorliegenden Zusammensetzungen befindet, variiert je nach dem gewählten Mittel und dem besonderen Verwendungszweck, dem die Zusammensetzung unterworfen werden soll. Normalerweise liegt die Menge zwischen ca. 0,5 und 20 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung. Wenn Wasserstoffperoxid verwendet wird, liegt der bevorzugte Bereich zwischen ungefähr 2 und 4 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht des zusammengesetzten Produktes.

In den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können eine oder mehrere

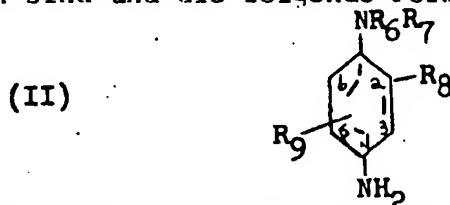
- 9 -

709833/1007

Zwischenstufen von Oxidationsfarben, die zum Färben menschlichen Haares geeignet sind, enthalten sein. In diesem Fall dient das vorhandene Oxidationsmittel unter anderem auch dazu, die Farbe in den Farbenzwischenstufen zu entwickeln und das Färben des Haares zu erleichtern.

Zwischenstufen von Oxidationsfarben, die zum Färben von menschlichem Haar verwendet werden können und in der vorliegenden Erfindung brauchbar sind, sind wohl bekannt. Typische Zwischenstufen dieser Art und Kombinationen hieraus, die zur Erzielung bestimmter gewünschter Schattierungen hergestellt werden, sind in den Tabellen IV, V, VI, Seiten 308-310 des Buches "Cosmetics Science and Technology", 2. Auflage, Band 2, New York, 1972 beschrieben. Diese Zwischenstufen und Kombinationen lassen sich auch für die vorliegenden Zwecke verwenden.

Andere Zwischenstufen von Oxidationsfarben, die verwendet werden können, sind im US-Patent 3 884 627 beschrieben. Von besonderem Interesse sind die sog. Para-Komponenten, die in dem Patent beschrieben sind und die folgende Formel besitzen:



oder ihre sauren Additionssalze. In der Formel bedeuten:

$\text{R}_6$  Alkyl oder Hydroxyalkyl

$\text{R}_7$  Wasserstoff oder Hydroxyalkyl

- 10 -

$R_8$  Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen

$R_9$  nimmt die verbleibenden Stellungen am Benzolradikal ein und ist Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy oder Halogen.

Dabei wird angenommen, daß  $R_7$  Wasserstoff ist, wenn  $R_8$  Alkyl, Alkoxy oder Halogen ist, und daß mindestens zwei von  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  oder  $R_9$  nicht Wasserstoff sind.

Jede Verbindung, die unter die allgemeine Formel II oben fällt, ist für die vorliegenden Zwecke geeignet. Wenn  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_8$  oder  $R_9$  in der Formel Alkyl ist, kann es aus einer Vielzahl von Alkylgruppen jede sein. Es kann also eine gerade Kette oder ein verzweigtes Kettenalkylradikal sein, das vorzugsweise ein niedriges Alkyl mit z.B. 1-6 Kohlenstoffatomen ist. Die folgenden Alkylgruppen sei als typische Beispiele erwähnt: Methyl, Äthyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec. Butyl, tert. Butyl, n-Amyl, Isoamyl, n-Hexyl u.ä.

Wenn  $R_6$  oder  $R_7$  in Formel II ein Hydroxyalkylradikal ist, kann es ein Monohydroxy-, Dihydroxy-, Trihydroxy- oder ein anderes Polyhydroxyalkylradikal sein. Die Alkylkette ist vorzugsweise eine niedrige Alkylkette mit 2-6 Kohlenstoffatomen. Typische Mono- und Polyhydroxyalkylradikale dieser Art sind: 2-Hydroxyäthyl; 3-Hydroxypropyl; 2-Hydroxypropyl; tris(Hydroxymethyl)Methyl; 1,3-Dihydroxy-2-Methyl-Propyl; 2,3-Dihydroxypropyl; 1,3-Dihydroxy-2-Propyl, usw.

Wenn in Formel II  $R_8$  oder  $R_9$  ein Halogen ist, kann es sich dabei um jedes Halogenatom, z.B. Cl, Br, I oder F handeln. Wenn es

- 11 -

Alkoxy ist, enthält die Alkoxygruppe üblicherweise 1-6 Kohlenstoffatome, z.B. Methoxy, Äthoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, n-Amyloxy, Isoamyloxy, Isobutoxy, usw.

Um einige weitere Beispiele von Para-Komponenten zu geben, die unter die Formel II fallen und besonders für die Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, werden die folgenden genannt: N-Äthyl-N-Hydroxyäthyl-p-Phenylendiamin und sein Hydrochlorid; N,N-bis(ß-Hydroxyäthyl)-p-Phenylendiamin und sein Hydrochlorid oder Sulfat; N,N-bis(ß-Hydroxyäthyl)-3-Methyl-p-Phenylendiamin und sein Hydrochlorid oder Sulfat; N,3-Dimethyl-p-Phenylendiamin und sein Hydrochlorid; N-Hydroxyäthyl-2-Methyl-p-Phenylendiamin und sein Hydrochlorid; N,2-Dimethyl-p-Phenylendiamin; N<sup>1</sup>-Methyl-3-Methoxy-p-Phenylendiamin; N<sup>1</sup>-Methyl-2-Methoxy-p-Phenylendiamin; 3-Chloro-N<sup>1</sup>-Methyl-p-Phenylendiamin; N,N-bis(2,3-Dihydroxypropyl)-p-Phenylendiamin.

Es liegt im Rahmen der vorliegenden Erfindung, die Parakomponenten von Formel II oder die herkömmlicheren Parakomponenten-Zwischenstufen von Oxidationsfarben zu verwenden, z.B. p-Toluendiamin, p-Aminophenol, p-Aminodiphenylamin, 4-4'-Diaminodiphenylamin, p-Phenylendiamin, 2,6-Dimethyl-p-Phenylendiamin und 2,5-Diaminopyridin. Es können auch beide Parakomponenten nebeneinander verwendet werden. Sie können auch zusammen mit anderen Zwischenstufen von Oxidationsfarben benutzt werden, die chemisch an die Parakomponenten unter oxidativen Bedingungen koppeln. Diese koppelnden Kom-

- 12 -

709833/1007

ponenten umfassen eine wohlbekannte Verbindungsklasse im Haarfärben, die bekanntermaßen oxidativ mit Paradiaminobenzol-Verbindungen reagiert (d.h. mit Hilfe eines Oxidationsmittels) und dabei Farben erzeugt.

Eine Anzahl sehr verschiedener Arten chemischer Verbindungen wirken bekanntermaßen als Kopplungskomponenten. Die bedeutendsten sind die Phenole, m-Phenylendiamine, m-Aminophenole und Verbindungen, die aktive Methylengruppen enthalten.

Phenole reagieren mit Para-Komponenten in Anwesenheit von Oxidationsmitteln und bilden Indophenole. Dies sind normalerweise blaue oder violette Verbindungen, wobei allerdings Resorcinole gelb oder braun gefärbte Verbindungen unter diesen Umständen ergeben. Die braunen Farben, die aus der Reaktion der Resorcinole erhalten werden, werden üblicherweise zur Erzielung der Tiefen des Schattens verwendet. Beispiele für Phenole, die in Oxidationsfarbzusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Pyrogallol, Resorcinol, Pyrocatechol und Alpha-Naphthol.

m-Phenylendiamine geben bei der oxidativen Kopplung mit den Para-Komponenten Indamine. Diese sind normalerweise blaue oder violette Verbindungen, die zur Abwandlung einer Schattierung verwendet werden können. Üblicherweise werden sie dazu verwendet, eine bestimmte Schattierung weniger warm zu machen. Beispiele für m-Phenylendiamine, die allgemein in den vorliegenden Oxidationsfarbzusammen-

setzungen verwendet werden können, sind m-Phenylendiamin und 2,4-Diamino-Anisol.

m-Aminophenole können entweder Indophenole oder Indiamine bei der oxidativen Kopplung an Para-Komponenten ergeben. Wahrscheinlich sind jedoch die Indophenole das bevorzugte Produkt. Diese Produkte sind üblicherweise violett und werden zur Abwandlung von Schattierungen verwendet. Beispiele für hier verwendbare Aminophenole sind 2,4-Diaminophenol, m-Aminophenol, Amino-resorcinol, 1,5-Aminohydroxynaphthalin und 1,8-Aminohydroxy-Naphthalin.

Verbindungen, die aktive Methylengruppen enthalten, können ebenfalls mit den oxidativ aktivierten Para-Komponenten reagieren. Die Produkte sind Iminoverbindungen verschiedener Arten und der Farbe nach gelb oder rot. Beispiele für aktive Methylenverbindungen, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind: 3-Methylpyrazolon-(5), 1-Phenyl-3-Methylpyrazolon-(5), 1,3-Dimethylpyrazolon-(5), acetessigsäures Anilid, Benzoylacetotoluid und Nicotinoylacetanilid.

Es können noch weitere Zwischenstufen von Oxidationsfarben in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen vorliegen. Diese erzeugen gefärbte Produkte unter oxidativen Bedingungen über komplexere Mechanismen. Dabei kann es sich um eine oder mehrere Selbstkopplungen, um Kopplung mit den Parakomponenten oder mit anderen vorliegenden Zwischenstufen handeln. Genannt seien Hydroquinon, Catechol, 1,5-Naphthalindiol und o-Aminophenol.

- 14 -

Manchmal empfiehlt es sich, zur Basis Farben hinzuzugeben, die bereits farbig sind, d.h., die kein Oxidationsmittel zur Entwicklung der Farbe benötigen. Diese werden allgemein zu Mischzwecken zugegeben, wodurch natürlich aussehende Farben beim endgültigen Färbvorgang erzielt werden. Eine Farbenklasse, die hierzu verwendet werden kann, sind die Nitrofarben. Diese Komponente wird hierin allgemein als "Nitrofarbenkomponente" bezeichnet. Eine große Anzahl von Nitrofarben ist bekannt, die hierzu geeignet ist. Eine Beschränkung, der die Nitrofarben unterliegen, die für die vorliegende Erfindung verwendet werden sollen, besteht darin, daß ihre Farben nicht nur das Oxidationsmittel zerstört werden dürfen, das bei der endgültigen Farbentwicklung der oxidierbaren Komponenten verwendet wird. Als geeignete Nitrofarben seien z.B. folgende erwähnt: 4-Nitro-o-Phenylendiamin, 2-Nitro-p-Phenylendiamin, 4-Nitro-2-Aminophenol, 5-Nitro-2-Aminophenol, 2-Nitro-4-Aminophenol und Picraminsäure.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können vorteilhafterweise auch typische Haaraufhellungs- und Färbesäuren enthalten, die an und für sich wohl bekannt sind. Diese befinden sich dann hauptsächlich in der Basis, die unmittelbar vor der Verwendung, wie beschrieben, mit dem Oxidierer vermischt wird. So können beispielsweise die herkömmlichen alkalischen Mittel, Verdickungsmittel, Lösungsmittel, Puffer, Antioxidantien, Sequestermittel, Parfüme usw. vorteilhaft verwendet werden.

- 15 -

709833/1007

Da jedoch die quaternären Amine durch bestimmte große anionische Gruppen desaktiviert werden können, müssen Zusätze vermieden werden, welche diese Gruppen enthalten. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache tut man bei der Wahl eines Surfactants gut daran, ein nicht-ionisches oder neutrales zu verwenden. Dabei kann es sich um solche Surfactant-Klassen handeln, wie die langkettigen Fettsäuren-Alkanolamide oder -Dialkanolamide, äthoxylierte Alkylphenole, äthoxylierte Fettalkohole und amphoterische Surfactantien (z.B. Miranole, Betain) handeln. Insbesondere seien die folgenden nichtionischen Surfactantien als Beispiele erwähnt: Laurin-Diäthanolamid, Linolen-Diäthanolamid, Glyceryl-Stearat, Polyoxyäthylen-Lanolin-Äther, Polyoxyäthylen-Oleyl-Äther, Polyoxyäthylen-Laurin-Äther, Polyoxyäthylen-Nonyl-Phenol-Äther, Polyoxyäthylen-Stearat, Polyoxyäthylen-Tallat.

Der pH-Wert der Zusammensetzungen gemäß der vorliegenden Erfindung liegt üblicherweise auf der basischen Seite, z.B. zwischen 8 und 11. Vorzugsweise liegt der pH-Wert im Bereich zwischen 9 und 10.

Eine große Vielzahl von alkalischen Mitteln kann zur Einstellung des pH-Wertes der Färbezusammensetzung auf der basischen Seite verwendet werden. Ammoniumhydroxid ist aufgrund seiner Freiheit von Toxizität über einen weiten Konzentrationsbereich und seines günstigen Preises ein geeignetes Alkalisierungsmittel. Anstelle von Ammoniumhydroxid oder zusammen damit kann jedoch jedes andere



- 16 -

kompatible Ammoniakderivat als alkalisiertes Mittel verwendet werden, z.B. Alkylamin, Äthylamin oder Triäthylamin; oder ein Alkanolamin, z.B. Monoäthanolamin, Diäthanolamin, Aminomethylpropanol, Aminomethylpropanediol und Trishydroxymethylaminomethan. Entsprechend kann jedes andere übliche Alkalisierungsmittel verwendet werden, z.B. Natrium- oder Calciumhydroxid, Natrium- oder Kaliumcarbonat, Natriumphosphat, Natriumhydrogenphosphat, Natriumsilikat u.ä.

Verschiedene organische Lösungsmittel können außerdem in der Zusammensetzung vorliegen vorliegen, um ggf. eine Zwischenstufe einer Oxidationsfarbe oder eine sonstige Komponente zu lösen, die sich nicht hinreichend in Wasser löst. Allgemein wird das Lösungsmittel so gewählt, daß es sich mit Wasser mischen läßt und der Haut nicht schädlich ist. Es kann sich z.B. um Äthanol, Isopropanol, Glycerin, Äthylenglycol, Propylenglycol, Äthylenglycol-Monoäthyläther, Diäthylenglycol, Diäthylenglycol-Monoäthyläther, usw. handeln.

Um die Verdickungsmittel zu exemplifizieren, die ebenfalls in der Zusammensetzung anwesend sein können, seien erwähnt: Natriumalginat oder Gummiarabicum oder Cellulosederivate, z.B. Methylcellulose oder Hydroxyäthylcellulose oder anorganische Verdicker, z.B. Bentonit.

Zur Illustration der Antioxidantien, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, seien erwähnt: Natriumsulfit,

- 17 -

709833/1007

Thioglycolsäure, Natriumhydrosulfit und Ascorbinsäure. Wasser ist normalerweise ein Hauptbestandteil der Zusammensetzung und kann über einen weiten Bereich variieren, was in großem Ausmaß von der Menge der anderen Additive abhängt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind vorzugsweise auf wässriger Basis. Der Ausdruck "wässrige Zusammensetzung" oder "auf wässriger Basis", wie er hier verwendet wird, ist allgemein gemeint und soll jede wasserenthaltende Zusammensetzung umfassen. Dabei befinden sich dann echte Lösungen oder Mischungen der Farbe in einem wässrigen Medium, entweder allein oder zusammen mit anderen Stoffen, die ebenfalls gelöst oder dispergiert im wässrigen Medium sind. Die Farbe kann colloidförmig im Medium dispergiert sein oder einfach fein in das Medium gemischt sein.

Zur Zusammenfassung der verschiedenen Komponenten, welche die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen ausmachen können, dient die untere Tabelle I. Die Prozentsätze sind Gew.-%-Sätze, basierend auf dem Gesamtgewicht der Zusammensetzung:

Tabelle I

<u>Komponente</u>		<u>Gew.-%</u>	
		<u>allgemein</u>	<u>bevorzugt</u>
Quaternäre Amine nach Formel I	ca.	0,05 - 5	0,1 - 3
Oxidationsmittel	"	0,5 - 20	2 - 4
Parakomponenten	"	0 - 3	0 - 2
Kopplungs-Komponente	"	0 - 3	0 - 2
Andere Zwischenstufen von Oxidationsfarben	"	0 - 0,5	0 - 0,3
Nitro-Farben	"	0 - 1	0 - 0,5
Neutrale Surfactantien	"	0 - 30	0 - 20
Verdickungsmittel	"	0 - 4	0 - 2
Antioxidantien	"	0 - 1	0 - 0,5
Organische Lösungsmittel	"	0 - 40	0 - 20
Wasser	QS bis 100 %		
Alkalisierungsmittel auf einen pH-Wert	ca.	8 - 11	9 - 10

Wie oben erwähnt, werden die in der vorliegenden Erfindung verwendeten Basen mit den oxidierenden Komponenten vermischt, welche das Oxidationsmittel enthalten, das zum Aufhellen des Haares oder zum Durchführen der Reaktion, welche farbige Produkte erzeugt, erforderlich ist. Typische Oxidierer, die hierzu verwendbar sind, sind wässrige Lösungen des Oxidationsmittels (z.B. 5-12 %iges Wasserstoffperoxid).

Im Gebrauch wird die Mischung aus Basis und Oxidierer gut geschüttelt und auf das Haar aufgebracht. Sie kann als Shampoo auf den gesamten Kopf aufgebracht werden oder auf ein bestimmtes Gebiet des Haares, z.B. die Haarwurzeln, aufgebracht und später durch den Rest des Haares gekämmt werden. Man läßt die Mischung eine bestimmte Zeitlang bei Raumtemperatur auf dem Kopf; sie wird dann durch Waschen entfernt. Die normale Anwendungszeit liegt zwischen 20 und 30 min. Es können jedoch auch Anwendungszeiten zwischen 10 min. und 1 Std. verwendet werden.

Die folgenden Beispiele werden zur weiteren Illustration der vorliegenden Erfindung angegeben. Die folgenden Ausdrücke tauchen in den Beispielen oder an anderer Stelle in der Beschreibung auf und haben die nachfolgende Definition.

Miranol 2CM-SF: (Amphoter 1); 1-Hydroxyäthyl-1-Carboxymethyl-2-Coco-Imidazolin-Betain;

EDTA: Äthylendiaminintetraessigsäure;

Octoxynol-1: Polyoxyäthylen(1)Octylphenyläther;

Nonoxynol-4: Polyoxyäthylen(4)Nonylphenyläther;

Nonoxynol-9: Polyoxyäthylen(9)Nonylphenyläther.

Die Duftstoffe können aus den Formeln, die unten in der Tabelle angegeben sind, entfernt und durch eine gleiche Menge Wasser ersetzt werden.

- 20 -

setzt werden. Alle Prozentsätze sind Gew.-%-Sätze, soweit nichts anderes gesagt ist.

Die Zusammensetzungen der Beispiele 1-6 in Tabelle II unten sind Beispiele für die Basen gemäß der vorliegenden Erfindung. Beispiel 2a ist zu Vergleichszwecken angegeben. Diese Basen können hergestellt werden, indem die aufgelisteten Bestandteile im wässrigen Träger vermischt werden.

- 21 -

Tab lle II

Beispiel	1	2	3	4	5	6	2a
Linoleindiäthanol- amid	5	5	5	30	--	10	5
Miranol 2CM-SF	--	--	--	--	15	--	--
Ammoniumhydroxid (28 % NH <sub>3</sub> )	--	--	--	2	--	--	--
Äthanolamin	15	15	4	--	--	10	15
Aminomethylpropanol	--	--	--	--	2	--	--
Salzsäure (36 %)	7	7	2	--	--	--	7
Carbitol	5	5	8	3	--	3	5
Propylenglycol	3	3	--	--	3	2	3
Hexylenglycol	--	--	3	1	4	--	--
Octoxynol-1	9	9	11	10	8	10,5	9
Nonoxynol-4	2	2	--	5	4	2	2
Nonoxynol-9	16	16	14	--	--	16,5	16
Äthanol	13	13	--	--	--	16	13
Isopropanol	--	--	9	8	7	--	--
Stearyltrimethyl- ammoniumchlorid	--	--	5	7	--	2	--
Soyatrimethyl- ammoniumchlorid	--	3,3	--	--	1,5	--	3,3
Dilaurindimethyl- ammoniumchlorid	--	--	1	--	1	--	--
Distearyldimethyl- ammoniumchlorid	1,2	1,2	--	0,7	--	1	--
EDTA	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Natriumsulfit	0,2	0,2	,2	0,2	0,2	0,2	0,2

Fortsetzung Tabelle II

Beispiel	1	2	3	4	5	6	2a
p-Phenylendiamin	1,0	1,0	--	0,3	0,1	0,4	1,0
Resorcinol	0,8	0,8	--	0,4	0,1	0,4	0,8
2,4-Diaminoanisol	0,1	0,1	--	--	0,05	0,05	0,1
Nitro-p-Phenylendiamin	--	--	--	0,2	0,05	0,05	--
Duftstoff	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Wasser	21,1	14,8	37,5	31,8	42,2	25,6	16,3

Bei der Herstellung der zusammengesetzten gebrauchsfertigen Mischung wurde 1 Volumenteil von jeder Basis-Formulierung der Beispiele 1-6 und 2a mit einem Volumenteil einer 6 %igen wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxid unmittelbar vor der Verwendung vermischt. Jede so hergestellte zusammengesetzte Mischung wurde in graues Haar shampooiert und 20 - 30 min. bei Raumtemperatur in Berührung mit dem Haar gelassen, danach ausgewaschen. Die zusammengesetzten Mischungen aus (1) der Basisformulierung der Beispiele 1 und 2 gaben mittelbraune Schattierungen; (2) der Basisformulierung von Beispiel 3 ergab eine Aufhellung des Haares; (3) der Basisformulierung nach Beispiel 4 ergab eine hellbraune Schattierung; (4) der Basisformulierung von Beispiel 5 ergab eine helle aschbraune Färbung; (5) der Basisformulierung von Beispiel 6 gab eine hellbraune Färbung. Die zusammengesetzte Mischung aus

der Basis-Formulierung von Beispiel 2a gab eine Färbung, die der ähnelte, die von der Basisformulierung nach den Beispielen 1 und 2 erhalten wurde, d.h. mittelbraun.

Es hat sich herausgestellt, daß sowohl die monolangen Ketten-Alkyl- als auch die dilangen Ketten-Alkyl-quaternären Aminverbindungen (z.B.  $[(\text{Stearyl})\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}$  und  $[(\text{Stearyl}_2)\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$ ) bei Verwendung in einer Haarbehandlungsmischung, die ein Oxidationsmittel enthält, eine Verbesserung der Kämmbarkeit des Haares ergeben, das mit diesen Zusammensetzungen behandelt wurde (verglichen mit ähnlichen Zusammensetzungen, in denen die quaternären Aminverbindungen nicht vorhanden sind). Es hat sich jedoch recht unerwartet herausgestellt, daß die dilangen Kettenalkyl-quaternären Aminverbindungen den monolangen Kettenalkyl-quaternären Aminverbindungen in dieser Hinsicht weit überlegen sind. Es hat sich außerdem unerwartet herausgestellt, daß eine Kombination der dilangen Kettenalkyl-quaternären Amine und monolangen Kettenalkyl-quaternären Amine sowohl den monolangen Kettenalkyl- als auch dilangen Kettenalkyl-quaternären Aminen, getrennt verwendet, überlegen ist. Dies hat sich herausgestellt, sowohl durch subjektive Auswertung der Kämmbarkeit und des Anfühlens des Haares am lebenden Kopf als auch durch instrumentelle Messung der Kämmkräfte an Haarproben im Labor.

Diese Ergebnisse wurden z.B. im Labor anhand der zusammengesetzten Formulierungen gezeigt, die aus den Basisformulierungen von Bei-



spielen 1 und 2 gebildet werden, sowie andererseits aus Beispiel 2a der Tabelle II. Die Basisformulierung von Beispiel 1 enthält als dilanges Kettenalkyl-quaternäres Amin Distearyldimethylammoniumchlorid. Die Basisformulierung von Beispiel 2 enthält das dilange Kettenalkyl-quaternäre Amin von Beispiel 1 zuzüglich dem monolangen Kettenalkyl-quaternären Amin Soyatrimethylammoniumchlorid. Das Beispiel 2a enthält nur ein monolanges Kettenalkyl-quaternäres Amin, nämlich Soyatrimethylammoniumchlorid.

Ein Volumenteil von jeder der genannten Basisformulierungen wurde gründlich mit einem gleichen Volumenteil 6 %igem Wasserstoffperoxid vermischt. Jede zusammengesetzte Mischung, die sich so ergab, wurde auf Haarproben zwischen ca. 20 und 30 min. bei Umgebungstemperatur aufgebracht. Die Haarproben wurden dann gespült, wodurch die Behandlungslösung entfernt wurde.

Die Kämmkräfte, die zum Durchziehen eines Kammes durch jede Haarprobe benötigt wurden, wurden vor der Behandlung, nach der Behandlung solange das Haar noch naß war, und nach der Behandlung bei trockenem Haar gemessen. Diese Messung erfolgte unter Verwendung eines Instron-Apparates, an dem ein Kamm angebracht war.

Die so erhaltenen Ergebnisse sind in der Tabelle III angegeben. Es handelt sich dabei um die durchschnittliche prozentuale Veränderung der Kämmbarkeit. Der Durchschnitt wird aus ca. 10 Versuchen gewonnen, die mit jeder Zusammensetzung vorgenommen wurden. Die prozentuale Veränderung der Kämmbarkeit wird nach der folgenden

Formel berechnet:

$$\% \text{ Veränderung der Kämmbarkeit} = 100 \times \frac{(\text{Kämmkraft nach Behandlung}) - (\text{anfängliche Kämmkraft})}{\text{anfängliche Kämmkraft}}$$

### Tabelle III

#### Kämmbarkeitsdaten

Behandlung mit Mischung, enthaltend	Prozentuale Veränderung der Kämmbarkeit	
	<u>naß</u>	<u>trocken</u>
Formulierung 1	+ 32	+ 11
Formulierung 2	+ 2	+ 16
Formulierung 2a	+ 75	+ 65
Handelsübliche Oxidations- basis-Formulierung	+ 1300	+ 63

Wie aus Tabelle III zu erkennen ist, erhöht sich die Kraft, die zum Kämmen des Haares nach der Behandlung erforderlich ist, bei nassem Haar um ca. 43 %, wenn man von einer Mischung, welche ein Oxidationsmittel und ein Dialkyl-langes Ketten-quaternäres Amin (Beispiel 1) zu einer entsprechenden Mischung, welche nur ein Mono-Alkyl-langes Ketten-quaternäres Amin (Beispiel 2a) enthält, geht. Wenn man in ähnlicher Weise von einer Zusammensetzung, welche ein Oxidationsmittel zusammen mit einem Dialkyl-langen Ketten-quaternären Amin und einem monoalkyllang n Ketten-quaternären Amin

(Beispiel 2) enthält, zu einer entsprechenden Mischung, welche als einziges quaternäres Amin ein monoalkyllanges Ketten-quaternäres Amin (Beispiel 2a) enthält, geht, wächst die Kraft, die zum Kämmen des Haares nach der Behandlung erforderlich ist, um ca. 73 %.

Abgesehen von der oben quantitativ aufgezeigten Verbesserung, die aus der Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen folgt, d.h. der Zusammensetzungen, welche die dilangen Kettenalkylverbindungen enthalten, gibt es bei der tatsächlichen Verwendung Verbesserungen, die sich nicht ohne weiteres quantifizieren lassen. Es hat sich beispielsweise herausgestellt, daß unter echten Bedingungen am lebendigen menschlichen Kopf die Verbesserung der Kämmbarkeit wahrgenommen werden kann, wenn man die erfindungsgemäße Zusammensetzung mit anderen ähnlichen Zusammensetzungen vergleicht. Dies gilt insbesondere, wenn <sup>man</sup> eine Zusammensetzung mit der Basis nach Beispiel 2 mit einer ähnlichen Zusammensetzung mit der Basis nach Beispiel 2a vergleicht.

